

-4- (WPAT)

AN - 76-22848X/13

TI - Cobalt-base alloy prodn - for surgical implants

PA - (HOWM.) HOWMET CORP

DC - M22 P32 P53

PN - DE2534611 A 76.03.18 *

PN - FR2282850 A 76.04.30

PN - IT1050721 B 81.03.20

AB - DE2534611 A

Co-base alloys suitable for implants, which are free of traces of Pb, Sn, Bi and Cd, and do not contain Cr oxide inclusions, are prepd. by charging a vacuum furnace with the alloy in solid form, melting the charge under vacuum, and casting the alloy directly into a mould of the shape of the implant. The molten metal may be cast into bars, and then remelted and cast under vacuum. The alloys are used for surgical implants such as pins and plates for hip-, knee and elbow surgery.

IC2 - A61F-001/00 B22D-027/16 C22C-001/02 C22C-019/07

PR - 74.08.28 74US-501140

51

Int. Cl. 2:

B 22 D 27/16

19 BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



Erfindungsbüro

DT 25 34 611 A1

11

Offenlegungsschrift 25 34 611

21

Aktenzeichen: P 25 34 611.6-24

22

Anmeldetag: 2. 8. 75

43

Offenlegungstag: 18. 3. 76

30

Unionspriorität:

32 33 31

28. 8. 74 USA 501140

54

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von Bestandteilen von Implantaten

71

Anmelder: Howmet Corp., Greenwich, Conn. (V.St.A.)

74

Vertreter: Görtz, H., Dipl.-Ing., Pat.-Anw., 6000 Frankfurt

72

Erfinder: Operhall, Theodore, Muskegon, Mich. (V.St.A.)

Prüfungsantrag gem. § 28b PatG ist gestellt

DT 25 34 611 A1

2534611

1. August 1975
GzSg/Ro

HOWMET CORPORATION, 475 Steamboat Road, Greenwich,
Connecticut, U. S. A.

Verfahren zur Herstellung von Bestandteilen von Implantaten

Die Erfindung bezieht sich auf die Herstellung von Bestandteilen von Implantaten. Insbesondere betrifft sie ein Herstellungsverfahren von Implantaten aus Legierungen auf Kobaltbasis. Die Erfindung behandelt auch die neuen und besseren Bestandteile bzw. Einzelteile oder Bauteile für Implantate, die sich durch dieses Verfahren ergeben.

Die Verwendung von Implantaten aus Metall für medizinische Zwecke ist allgemein bekannt. Hüft-, Knie- und Ellbogenprothesen und verschiedene Metallimplantate, wie Stifte und Platten sind Beispiele von für chirurgische Zwecke verwendeten Metallbestandteilen. Es hat sich herausgestellt, daß Legierungen auf Kobaltbasis sich besonders eignen für die Herstellung solcher Bestandteile. Kobaltlegierungen mit erheblichem Chromanteil werden in großem Umfang verwendet zu diesem Zweck, wobei die unter der Handelsbezeichnung Vitallium und Zim alloy verkauften Legierungen spezifische Beispiele solcher Legierungen sind.

Im Fall chirurgischer Implantate ist es äußerst wichtig, daß keine Reizung, Infektion oder andere unerwünschte

- 2 -

Erscheinungen auftreten. Es hat sich jedoch gezeigt, daß bei Implantaten aus den oben genannten Legierungen Schwierigkeiten auftreten können durch Spuren von Blei, Zinn, Wismuth und Cadmium. Weiter neigen diese Legierungen dazu, Einschlüsse von Chromoxyd zu bilden, welche die mechanischen Eigenschaften der Implantate verschlechtern.

Es ist das allgemeine Ziel dieser Erfindung, ein verbessertes Verfahren zur Herstellung besserer Implantate zu geben.

Ein weiteres Ziel dieser Erfindung ist es, bessere Implantate aus Legierungen auf Kobaltbasis zu liefern, die weitgehend frei von Einschlüssen sind, welche für den Implantatträger schädlich sein und die mechanischen Eigenschaften des Implantats verschlechtern können.

Es ist ein spezifisches Ziel dieser Erfindung, ein verbessertes Implantat und ein Verfahren zu seiner Herstellung zu geben, durch welches das Implantat weitgehend frei von unerwünschten Mengen von Blei, Zinn, Wismuth und Cadmium und auch frei von unerwünschten Chromoxyd-Einschlüssen ist.

Diese und andere Ziele dieser Erfindung werden nachfolgend erläutert und es ist selbstverständlich, daß die erörterten Anwendungsmöglichkeiten nur beispielsweise angeführt werden, ohne daß die Erfindung hierauf beschränkt wäre.

- 3 -

609812/0631

- 3 -

Die Erfindung bezieht sich im allgemeinen auf ein Verfahren zur Herstellung von Bestandteilen von Implantaten aus Legierungen auf Kobaltbasis. Das Verfahren besteht aus mehreren Schritten. Zuerst wird eine Charge einer solchen Legierung in fester Form in einen Schmelzofen gegeben und dann die Charge im Ofen unter Vakuum geschmolzen. Anschließend wird das flüssige Metall in die Gußformen für die Bestandteile gegossen. Das Gießen soll vorzugsweise sofort nach dem Schmelzen erfolgen, man kann jedoch das geschmolzene Metall auch in Barren gießen, die später erneut geschmolzen und gegossen werden.

Außer dem Vakuumschmelzen einer Kobaltlegierungscharge ist ein verringerter Druck beim Gießen und auch bei erneutem Schmelzen vorzuziehen. Besteht während des Gießens kein Vakuum mehr, so befindet sich ein Schutzgas über der Schmelze, damit sie stets geschützt ist gegen die schädliche Wirkung einer Gasatmosphäre, die Verunreinigungen enthält.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Bestandteile sind erheblich besser bezüglich Verträglichkeit und der mechanischen Eigenschaften. Durch das erfindungsgemäße Verfahren sind sie praktisch frei von den gefährlichen Spurenelementen, die sich in Bezug auf Reizung und möglicher Infektion als schädlich für den menschlichen Körper erwiesen haben. Alle signifikanten Mengen von Blei, Zinn, Wismuth und Cadmium sind entfernt und es besteht nicht die Gefahr, daß eines dieser Elemente in die Blutbahn gelangt oder auf eine andere Weise den Implantatträger schädigen kann.

- 4 -

609812/0631

Es ist ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens, daß die Bildung signifikanter Mengen von Chromdioxid verhindert wird. Es hat sich gezeigt, daß das Vorhandensein von Chromoxyd Porösität der fertigen Gußteile bewirkt und auch ihre Dehnbarkeit erheblich vermindert. Die Ausschaltung dieser Chromoxydeinschlüsse verbessert die Bestandteile von Implantaten in erheblichem Umfang.

Zum Nachweis der Vorteile dieser Erfindung wurde eine Charge Vitallium beschafft und in einen Vakuumschmelzofen gebracht. Durch Erhitzen der Legierungsscharge im Vakuum wurde diese erheblich raffiniert. Eine anschließende Prüfung ergab, daß keine signifikanten Mengen von Blei, Zinn, Wismuth und Cadmium vorhanden waren. Weiter wiesen die Gußteile eine weit geringere Porösität auf und besaßen eine gute Dehnbarkeit. Letzteres war augenscheinlich auf die Ausschaltung von Chromoxydeinschlüssen zurückzuführen, die das erfindungsgemäße Verfahren bewirkt.

Das erwähnte Beispiel lieferte eine Hüftprothese, die praktisch frei von den beschriebenen Mängeln war. Sie besaß eine gute Dehnbarkeit, was besonders wichtig ist, wenn es sich um den Ersatz von Gelenken im menschlichen Körper handelt.

Wurde die gleiche Gußtechnik mit nicht vakuumraffiniertem Schmelzgut wiederholt, so ließ sich die Anwesenheit von Blei, Zinn, Wismuth und Cadmium sofort feststellen. Auch zeigten sich mikroporöse Stellen, welche die Anwesenheit von Chromoxyd bewiesen. Schließlich war die Dehnbarkeit signifikant geringer, als bei den vakuumraffinierten Stücken.

Es ist ersichtlich, daß schädliche Mengen von Blei, Zinn, Wismuth und Cadmium durch das Vakuum eliminiert werden, daß grundlegend für die Praxis der Erfindung ist. Das sogenannte Vakuumraffinieren entfernt offensichtlich Blei, Zinn, Wismuth und Cadmium durch Verdampfen. Der Verdampfungspunkt dieser schädlichen Elemente liegt so niedrig, daß sie bei Vorhandensein eines Vakuums im Schmelzofen verdampfen und somit als Gas entfernt werden.

Chromoxydeinschlüsse, die sich normalerweise beim Schmelzen einer Legierung bilden, die signifikante Mengen Chrom enthält, treten nicht auf. Das praktische Fehlen von Sauerstoff verhindert eine Verbindung von Sauerstoff mit dem Chrom in der Schmelze und bewirkt dadurch Gußteile mit sehr geringer Porösität. Dies vergrößert die Dehnbarkeit der so hergestellten Bestandteile, so daß das Vermeiden der Bildung von Chromoxyd in großem Maße dem Erfindungszweck dient.

Wie schon bemerkt, befaßt sich die Erfindung mit der Verwendung von Legierungen auf Kobaltbasis mit einem hohen Chromgehalt und es wurden alle möglichen Legierungen dieses Typs in Betracht gezogen. Nachstehend eine Analyse von gemäß dieser Erfindung hergestellten Bestandteilen.

C%	Si%	Mn%	Ni%	Cr%	Mo%	Fe%	N ₂ %	CO
0,21	0,72	0,63	0,05	29,02	5,70	0,36		Rest
0,28	0,64	0,69	0,03	28,88	5,61	0,36	0,046	Rest
0,21	0,49	0,52	0,26	28,21	5,90	0,45	0,023	Rest

- 6 -

Das Nichtvorhandensein von Blei, Zinn, Wismuth und Cadmium in Legierungen auf Kobaltbasis und besonders in den erwähnten Typen mit hohem Chromgehalt schließt Probleme aus, die recht bedenklich sein können, besonders Reizung und Infektion, sowie Bruch der Bestandteile. Durch die erfindungsgemäße Behandlung wird die Zuverlässigkeit der Bestandteile erheblich vergrößert.

Bei der üblichen Praxis der Erfindung werden unraffinierte Stücke der Legierungen auf Kobaltbasis vakuumgeschmolzen. Dadurch werden unerwünschte Elemente entfernt und die Bildung von Chromoxyd verhindert, wodurch die Schmelze gießfertig wird. Das Gießen kann unter Luftzutritt erfolgen, ein Verbringen der Gießformen in von Luftzutritt geschützte Kammern ist jedoch vorzuziehen. Durch Gießen in einer Argon- oder anderen Schutzgasatmosphäre mit einem Druck zwischen etwa 0,1 Torr und 570 Torr wird die Gefahr einer Verunreinigung des Metalls beim Gießen praktisch ausgeschlossen.

Unter Umständen wird vakuumraffiniertes Metall für spätere Verwendung in Barrenformen gegossen. In diesem Fall sollten die Schutzbedingungen sowohl beim erneuten Schmelzen wie beim erneuten Gießen bestehen.

Für Vitalliumgußteile liegt die Schmelztemperatur bei 1600°C. Bei Vakuumguß wird die Temperatur der Schmelze ^{beim Gießen} ungefähr 100°C über dem Schmelzpunkt gehalten. Die Vakuumpumpe soll so ausgelegt sein, daß sie einen Druck zwischen etwa 0,5 und 1×10^{-3} Torr schafft.

- 7 -

609812/0631

Wie bereits erwähnt, wird durch eine Schutzgasatmosphäre über der Schmelze während des Gießens eine Verunreinigung vermieden. Darüber hinaus verhindert dieser Druck das Kochen der Schmelze, das beim Vakuum auftreten kann. Es ist bekannt, daß bei Legierungen auf Kobaltbasis eine Entgasung stattfindet, die Kochen und Blasenbildung beim Erstarren verursacht. Erhöht man den Druck der Kammer durch das Einlassen von Argon oder einem anderen Schutzgas auf die Größenordnung 0,1 Torr bis 570 Torr, so wird dieser schädliche Zustand vermieden.

Metallographische Untersuchungen von erfindungsgemäß hergestellten Artikeln beweisen die praktische Eliminierung von Einschlüssen und anderen Strukturfehlern. Für diese Untersuchungen wurde das mikroskopische Bild mit einem Bildformat von 1000 Einheiten auf einem Bildschirm projiziert und keine oder praktisch keine Einschlüsse beobachtet.

Die erfindungsgemäßen Bestandteile stellen erheblich verbesserte Produkte dar. Insbesondere bestehen diese Bestandteile aus Kobaltlegierungen, die praktisch frei sind von den verdampfenden Elementen Blei, Zinn, Wismuth und Cadmium. Außerdem sind die Gußteile frei von schädlichen Mengen von Chromoxyd soweit es sich um die bevorzugten Kobaltlegierungen handelt.

Selbstverständlich können verschiedene Änderungen und Abwandlungen an der oben beschriebenen Erfindung vorgenommen werden, ohne daß dadurch von ihrem Geist abgegangen wird, der in den nachfolgenden Ansprüchen dargelegt wird.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Bestandteilen von Implantaten aus Legierungen auf Kobaltbasis, gekennzeichnet durch die Verfahrensschritte: Beschaffung einer Menge der betreffenden Legierung in fester Form; Einbringen der Charge in einen Schmelzofen; Vakuumschmelzen der Charge in diesem Ofen und anschließendes Gießen des geschmolzenen Metalls in Gußformen für die Bestandteile.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das geschmolzene Metall direkt vom Schmelzofen in die Gußform gegossen wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß jede der Formen sich in einer geschlossenen Kammer befindet und daß während des Gießens des geschmolzenen Metalls in die Formen ein Vakuum in der Kammer besteht.
4. Verfahren nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch die Verfahrensschritte: Gießen des geschmolzenen Metalles in Barrenformen, um Barren für Lagerung und Versand zu erhalten, und erneutes Vakuumschmelzen dieses Metalls vor dem Gießen in die Formen für die Bestandteile.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß sich jede der Formen für die Bestandteile während des Gießens des erneut geschmolzenen Metalls in diese Formen in einer Vakuumkammer befindet.

6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Innere dieser Formen mit einer Vakuumkammer in Verbindung steht, in der sich das geschmolzene Metall befindet und daß sich über dem geschmolzenen Metall während des Gießens eine Schutzgasatmosphäre mit einem Druck etwa zwischen 0,1 Torr und 570 Torr befindet.
7. Bestandteil eines Implantates aus einer gegossenen Legierung auf Kobaltbasis, dadurch gekennzeichnet, daß das Bestandteil praktisch frei von den Elementen Blei, Zinn, Wismuth und Cadmium und frei von Chromoxydeinschlüssen ist.
8. Bestandteil nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Legierung eine Kobaltchromlegierung ist.